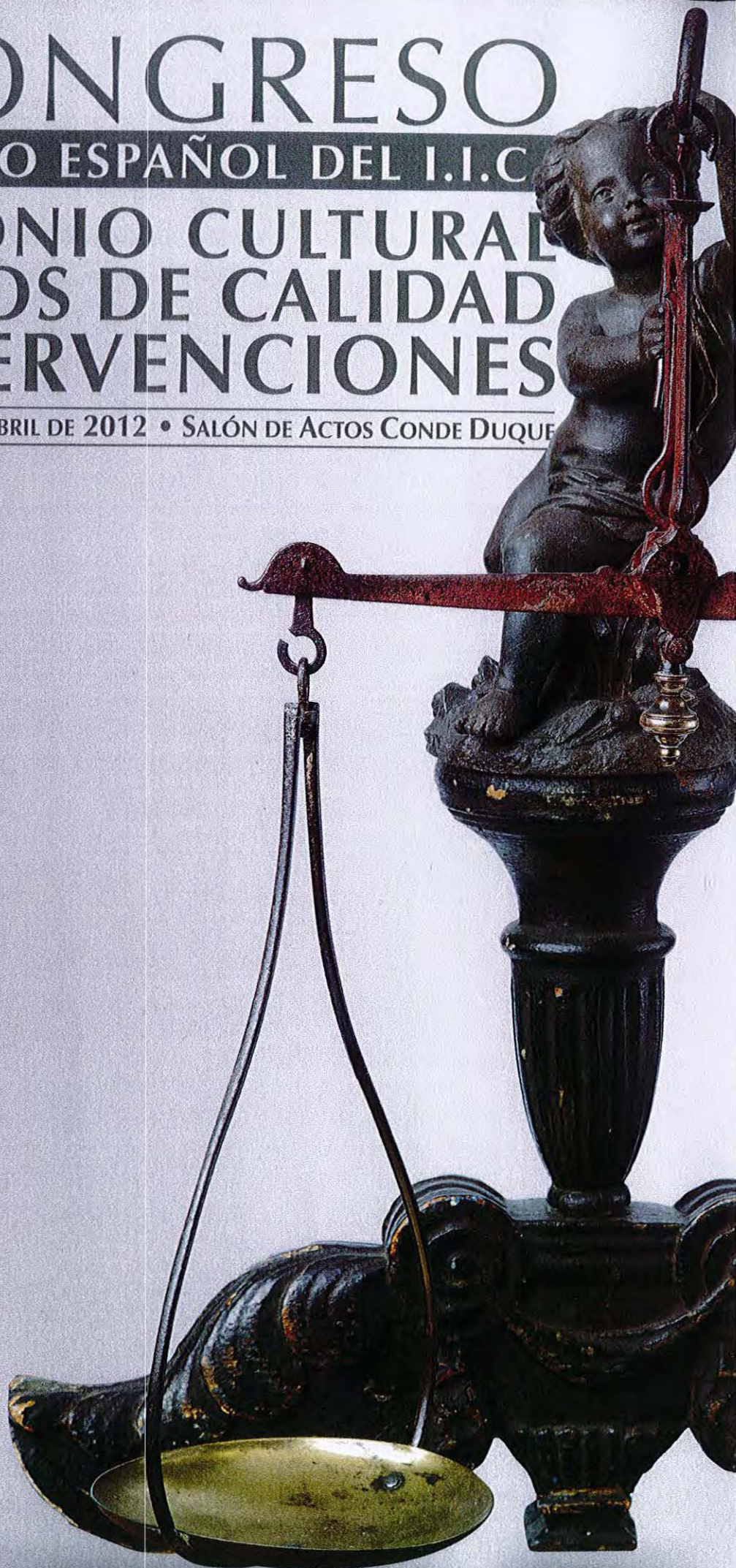


V CONGRESO

GRUPO ESPAÑOL DEL I.I.C.

PATRIMONIO CULTURAL CRITERIOS DE CALIDAD EN INTERVENCIONES

MADRID 18, 19 Y 20 DE ABRIL DE 2012 • SALÓN DE ACTOS CONDE DUQUE



GRUPO ESPAÑOL
de CONSERVACIÓN

International Institute for Conservation
of historic and artistic works

ORGANIZA

Grupo Español IIC
Universidad Complutense

PATROCINADORES

Comunidad de Madrid
Ayuntamiento de Madrid
Centro Conde Duque
Gobierno de España. Ministerio de Economía y Competitividad
(Acción Complementaria: HAR2011-14534-E)

COLABORADORES

AKAL
CTS
El Corte Inglés
Intervento
STEM

CON EL APOYO DE

Gobierno de España. Ministerio de Educación, Cultura y Deporte
Universidad Politécnica de Madrid
Campus de Excelencia. Campus Moncloa (UCM-UPM)
Facultad de Bellas Artes. UCM

Edición: María Martín Cirujano

Primera edición, abril de 2012

© de la obra editorial, Grupo Español del IIC

© de los textos, sus autores

© de las imágenes, sus autores

ISBN: 978-84-615-8338-6

Depósito Legal: M-14087-2012

Maria de Fátima Matos da Silva, António Manuel Borges Pereira	275
<i>La formación en conservación preventiva en los Museos: el qué y el porqué. El caso del Museo Regional de Paredes de Coura (Minho, Portugal)</i>	
Trinidad Pasíes, Betlem Martínez, M ^a Amparo Peiró	285
<i>Cuestiones de criterio en la intervención sobre vidrio arqueológico: hacer realidad el concepto de reversibilidad y mínima intervención</i>	

PÓSTERS

Irene Gayà Arbona, Magdalena Rosselló Pons	297
<i>Metodología aplicada para el estudio y caracterización de los materiales pétreos del patio de armas del Castillo de Bellver (Palma, Mallorca)</i>	
Zoel Forniés Matías	307
<i>Criterios básicos para una evaluación climática de calidad</i>	
Ana Galán Pérez	315
<i>El patrimonio cultural. Una investigación sobre el Patrimonio Cultural y su gestión en los Archivos de la Catedral de Sevilla</i>	
Javier Bueno Vargas, Elena Vázquez Jiménez	323
<i>Simbiosis disciplinar en el análisis de colecciones de libros de coro mediante la evaluación de metodologías aplicadas a su estudio</i>	
Juan Luis Molina López, Yedra M ^a García Sánchez	331
<i>Los proyectos de conservación y restauración del Patrimonio Cultural de la Iglesia: criterios de calidad en intervenciones</i>	
D. Vázquez, J. Muñoz de Luna, A. Álvarez, A. García, M. del Egido, J. A. Herráez, C. Muro, M. Martínez, S. Montero, U. Sedano, A. Sánchez, P. Sedano, M. D. Gayo	339
<i>APOLO: sinergias para la optimización de los sistemas de iluminación en obras de arte</i>	
Ana Villalba Alpera, Salut Díez Reyes, José Luis Navarro Bayarri, Carmen Díaz Quintero	347
<i>Estrategias de calidad</i>	
Elena M. Pérez-Monserrat, Rafael Fort, Mónica Álvarez de Buergo, M ^a José Varas Muriel	355
<i>Deterioro por procesos de cristalización de sales calizas en entornos urbanos contaminados: evaluación de tratamientos de conservación</i>	
Alba Fuentes Porto	363
<i>La tecnología SIG al servicio de la cuantificación numérica del deterioro en superficies pictóricas. Un paso más hacia la objetivización de los diagnósticos patológicos</i>	

IMÁGENES

Índice de imágenes	373
--------------------------	-----

DETERIORO POR PROCESOS DE CRISTALIZACIÓN DE SALES EN CALIZAS DE ENTORNOS URBANOS CONTAMINADOS: EVALUACIÓN DE TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN

Elena M. Pérez-Monserrat. *Instituto de Geociencias IGEO (CSIC-UCM)*. empmon@geo.ucm.es

Rafael Fort. *Instituto de Geociencias IGEO (CSIC-UCM)*. rafort@geo.ucm.es

Mónica Álvarez de Buergo. *Instituto de Geociencias IGEO (CSIC-UCM)*. alvarezm@geo.ucm.es

M^a José Varas Muriel. *Instituto de Geociencias IGEO (CSIC-UCM) y Dpto. de Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias Geológicas (UCM)*. mjvaras@geo.ucm.es

INTRODUCCIÓN

Los elevados niveles de dióxido de azufre (SO₂) y de partículas sólidas de contaminación (PSC) suponen una de las principales causas responsables del deterioro que experimenta la piedra de construcción que configura los edificios patrimoniales ubicados en zonas urbanas. La piedra, especialmente aquella de composición carbonática, sufre importantes procesos de deterioro físico-químico debidos a la sulfatación de la superficie y al desarrollo de costras negras por la deposición progresiva de PSC (Winkler 1966, Bonazza et al. 2005).

El SO₂ provoca la sulfatación de la caliza; en presencia de oxígeno se transforma a trióxido de azufre, que con el agua forma ácido sulfúrico, generándose sulfato cálcico (yeso) al reaccionar en presencia de humedad con el carbonato cálcico del soporte pétreo (Camuffo et al. 1983). La mayoría de los procesos de combustión antrópicos generan PSC (Ghedini et al. 2000) y aquellas de tamaño inferior a los 0,1 micrómetros constituyen los aerosoles (dispersión de partículas ultramicroscópicas de sólidos o líquidos en el aire). Las PSC de composición carbonosa ricas en elementos metálicos son las más abundantes en zonas contaminadas y están muy relacionadas con el ensuciamiento de las fachadas (Brimblecombe y Grossi 2008).



Asociado a estas costras de sulfatación se generan otras formas de alteración, relacionadas con procesos de disolución y con el incremento de volumen que genera la transformación calcita-yeso, como ampollas, descamados y desplazados, que tienden a despegarse de la superficie de la piedra y pueden llegar a suponer una importante pérdida de material (Fort 2007). Si bien este deterioro físico-químico resulta muy perjudicial para la piedra caliza, debe tenerse muy presente también la importante pérdida del valor estético que genera en los inmuebles patrimoniales (Grossi y Brimblecombe 2008).

Para minimizar la entrada de agua en los materiales pétreos, las intervenciones de conservación suelen incluir la hidrofugación de las fachadas. La aplicación de hidrorrepelentes también protege a la piedra de la deposición de PSC sobre su superficie. Sin embargo, estos tratamientos pueden no resultar suficientes para evitar los procesos de sulfatación, pues suelen ser permeables a los gases y/o aerosoles, recomendando las últimas investigaciones la utilización de un nanocomposite híbrido recientemente sintetizado para reducir los procesos de sulfatación sobre piedras calizas (Olaru et al. 2010, Simionescu et al. 2011).

Por tanto, para determinar cómo puede influir en la sulfatación de la piedra, el control de estos parámetros y la evaluación previa del producto a aplicar resultan criterios esenciales de intervención. El trabajo presentado pretende suponer un protocolo analítico de actuación a seguir en estos casos, fundamentalmente cuando el material a proteger son piedras de composición carbonática ubicadas en zonas con un elevado grado de contaminación ambiental. Mediante la realización de ensayos de envejecimiento acelerado bajo diferentes condiciones se analizan qué criterios de calidad deben contemplarse a la hora de evaluar la idoneidad del hidrofugante a aplicar, atendiendo tanto a su efectividad como a su durabilidad, mediante el estudio comparativo de la respuesta de la piedra al ataque por SO_2 , con y sin hidrofugantes.

METODOLOGÍA Y CRITERIOS DE CALIDAD ESTABLECIDOS

Son muchos los estudios realizados para analizar in situ y en el laboratorio el proceso de sulfatación sobre piedra caliza (Spedding 1969, Camuffo et al.



1983, Rodríguez-Navarro y Sebastián 1996, Gómez-Heras 2008). En este trabajo se ha realizado en laboratorio el envejecimiento acelerado contemplado en la norma UNE-EN 13919:2003 (Determinación de la resistencia al envejecimiento por la acción del SO₂ en presencia de humedad).

En la línea de las investigaciones realizadas por Olaru et al. 2010 y Simionescu et al. 2011, se ha evaluado la idoneidad de dos hidrorrepelentes, en cuanto a la protección frente al ataque al SO₂ que otorgan a la piedra caliza. Uno fabricado a base de metiletoxi-polixiloxanos (H1: Tegosivin HLI00, de Goldschmidt) y otro a base de silanos y siloxanos (H2: Silres BS290, de Wacker). Se han establecido tres grupos de probetas, correspondientes a piedra sin tratar, tratada con H1 y tratada con H2. Para cada grupo se han considerado cuatro variantes de ensayo, analizándose el deterioro experimentado en la piedra ensayada en función de dos concentraciones de ácido sulfuroso, si la deposición del SO₂ es sobre piedra seca o saturada en agua, dos acabados superficiales de la caliza (liso y rugoso) y la deposición o no sobre la misma de PSC, constituidas principalmente por silicio, aluminio y hierro (Tabla I).

Los criterios de calidad establecidos para determinar en qué medida los hidrofugantes ensayados influyen en la resistencia de la caliza a la acción del SO₂ han sido, por un lado, la variación de algunos parámetros cromáticos (IB y IA) y de rugosidad superficial (R_z) en las probetas ensayadas, comparando su valor antes y después del envejecimiento (Benavente et al. 2003, Gomez-Heras 2008). Por otro, mediante Microscopía Electrónica de Barrido y microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X (MEB-EDX) se ha atendido a las morfologías de los cristales generados durante el ataque (Simionescu et al. 2011).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras el ataque las probetas experimentan una modificación cromática principalmente en cuanto a los índices de blanco (IB) y de amarillo (IA) se refiere (*Figura 1*). El incremento del IB más significativo se observa en las probetas sometidas



a la variante de ensayo C. El intenso blanqueamiento producido en estas probetas se corresponde con la formación de una costra de sulfatación, constituida principalmente por yeso y resultado de la interacción de la caliza, agua y SO_2 (Camuffo et al. 1983).

El amarilleamiento de las superficies está directamente relacionado con la presencia de PSC, siendo el incremento del IA más notorio en las probetas atacadas con las variantes de ensayo C y D. La presencia de PSC sobre la costra de yeso favorece el amarillamiento de la piedra, constituyendo lo que se denomina la capa de yeso epigénica (Vergés-Belmin y Dignard 2003), y la oxidación del hierro que forma parte de las PSC también puede provocar el amarillamiento de la caliza (Klein et al. 2001).

Los hidrorrepelentes aplicados apenas minimizan las modificaciones observadas, indicando su escasa efectividad frente a los procesos de sulfatación que tienen lugar en la caliza durante el ataque de SO_2 así como a los efectos de las PSC. No obstante, en algunas probetas tratadas con H2 estas variaciones no resultan tan intensas. Por un lado, en las superficies lisas, se observa el menor blanqueamiento de la piedra (comparar probetas 3-2 y 39-38). Por otro, en la piedra con superficie rugosa y para la variante de ensayo C, las PSC depositadas antes del ataque en la probeta tratada con H2 han quedado menos retenidas (comparar probetas 36-35). Si bien la menor presencia de PSC en la probeta 36 no ha minimizado su amarillamiento superficial, esta observación revela el mejor resultado del H2 respecto a la retención de PSC. Así, el hidrofugante H2 impide en mayor medida que éstas queden atrapadas, tanto en la rugosidad propia de las costras de sulfatación (Camuffo et al. 1983) como en aquella otorgada intencionadamente a la superficie de la piedra.

En cuanto a la variación de la rugosidad superficial, de forma general se observa que tras el ensayo aumenta en las probetas lisas y disminuye en las rugosas. En ambos casos, y especialmente para las probetas atacadas con las variantes de ensayo C y D, además de la modificación de la rugosidad, las superficies presentan cierto grado de disgregación, en gran parte relacionada con los procesos de disolución de la calcita producidos durante el ataque (Perez y Bello 2003).

Atendiendo a la comparativa en los mapas tridimensionales obtenidos y a la modificación del parámetro R_z (muy representativo, al considerar la suma de



las distancias verticales entre los cinco picos más altos y los cinco picos más profundos de la superficie medida), la modificación más notoria nuevamente resulta para las probetas sometidas a la variante de ensayo C (*figura 2*).

A partir de los valores del parámetro R_z , se observa que es mayor el aumento de la rugosidad en las probetas con superficie lisa que su disminución en aquellas con superficie rugosa. Así, por ejemplo, atendiendo de forma general a los valores obtenidos para R_z en la dirección x, la diferencia entre los incrementos resulta algo más del doble para las probetas lisas respecto a la diferencia resultante en las probetas con superficie rugosa.

A partir del estudio realizado mediante MEB-EDX, se confirma que durante el ataque los cristales de calcita han sufrido procesos de disolución y, fundamentalmente en atmósferas con mayor concentración en SO_2 , se ha producido la sulfatación generalizada de la superficie de las probetas, mucho más intensa en las probetas ensayadas en seco, tanto para las probetas hidrofugadas como para las exentas de tratamiento.

De este modo, las probetas sometidas a la variante de ensayo C han quedado completamente tapizadas por los productos de reacción generados durante el ataque de SO_2 , correspondientes a sales cuya composición es principalmente yeso. Son muy abundantes y variadas las formas que presentan estos cristales de yeso, globulares, prismáticas, fibrosorradiales y aciculares principalmente (*Figura 3*).

La aplicación de los dos hidrofugantes ensayados no sólo no minimiza la sulfatación generalizada de la superficie de las probetas sino que, además, favorece el desarrollo de cristales de yeso, pues retiene humedad en la superficie piedra y/o absorben SO_2 (Simionescu et al. 2011). Incluso en atmósferas con menor saturación de SO_2 se observa el desarrollo de numerosos cristales de yeso, llegando a romper la película del producto aplicado (*Figura 4a*). Si bien ambos hidrorrepelentes ofrecen una baja durabilidad a la acción del SO_2 y con el tiempo no impedirán la sulfatación de la caliza, en las probetas tratadas con H_2 y sometidas a atmósferas con menor saturación de SO_2 se observan zonas donde el producto ha protegido a la piedra de los procesos de sulfatación (*Figura 4b*).



CONCLUSIONES

El envejecimiento acelerado realizado permite comprobar que el mayor grado de sulfatación se produce en atmósferas saturadas de SO_2 y con la superficie de la piedra está seca

El blanqueamiento de las probetas responde a la interacción de la caliza con el SO_2 y la consiguiente formación de yeso.

La modificación de la rugosidad se debe principalmente a los procesos de disolución de los cristales calcita durante el ataque.

La acción del SO_2 aumenta la rugosidad natural de la piedra y favorece la pérdida del acabado rugoso aplicado intencionadamente, otorgando a las superficies cierta disgregación.

El primer proceso es más intenso y conlleva el aumento de la superficie específica de la piedra, que añadido a la rugosidad propia de las costras de sulfatación favorece la retención de PSC, mientras que el segundo se produce en menor intensidad y principalmente se traduce con el desgaste superficial de la piedra.

En atmósferas poco saturadas en SO_2 la caliza fundamentalmente experimenta procesos de disolución, y bajo atmósferas saturadas se produce además la sulfatación generalizada de su superficie, desarrollándose abundantes y variadas formas de cristales de yeso, especialmente sobre superficies secas.

Si quieren minimizarse los efectos generados por la sulfatación de piedra caliza, los resultados obtenidos dejan constancia de lo poco aconsejable que resulta la aplicación de los hidrorrepelentes ensayados, si bien el hidrofugante H2 ofrece una mejor resistencia a la acción del SO_2 que H1.

El ensayo realizado confirma una vez más la necesidad de evaluar la calidad de los hidrofugantes para conocer sus efectos en cuanto a la resistencia que ofrecen al ataque del SO_2 . Aunque son hidrorrepelentes, suelen ser permeables a los aerosoles y gases, ocasionando y/o acelerando con su aplicación la aparición de otras formas de deterioro, como subeflorescencias bajo del tratamiento.



BIBLIOGRAFÍA

- BENAVENTE, D. *et al.*, «Influence of Surface Roughness on Color Changes in Building Stones», *Color Research and Application*, 2003, 28, 5, pp. 343-351.
- BONAZZA, A. *et al.*, «Quantitative data on carbon fractions in interpretation of black crusts and soiling on European built heritage», *Atmospheric Environment*, 2005, 39, pp. 2607-2618.
- CAMUFFO, D. *et al.*, «Origin and growth mechanisms of the sulfated crusts on urban limestone», *Water, Air, and Soil Pollution*, 1983, 19, pp. 351-359.
- FORT, R., «La contaminación atmosférica en el deterioro del patrimonio monumental: medidas de prevención». *Ciencia, Tecnología y Sociedad para una Conservación Sostenible del Patrimonio Pétreo*, Madrid, pp. 139-149.
- GHEDINI, N. *et al.*, «Determination of elemental and organic carbon on damaged stone monuments», *Atmos. Environ*, 2000, 34, pp. 4383-4391.
- GÓMEZ-HERAS, M. *et al.*, «Laboratory modelling of gypsum crust growth on limestone related to soot pollution and gaseous sulphur: implications of "cleaner" environments for stone decay», *11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun, pp. 275-282.
- GROSSI, C.; BRIMBLECOMBE, P., «Past and future colouring patterns of historic stone buildings», *Materiales de Construcción*, 2008, 58, 289-290, pp. 143-160.
- KLEIN, S. *et al.*, «Discoloration of marble during laser cleaning by Nd:YAG laser wavelengths», *Appl. Surf. Sci.*, 2001, 171, pp. 242-251.
- OLARU, M. *et al.*, «Effect of SO₂ Dry Deposition on Porous Dolomitic Limestones», *Materials*, 2010, 3, pp. 216-231.
- PEREZ, J.L.; BELLO, M.A., «Modeling Sulfur Dioxide Deposition on Calcium Carbonate», *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42, pp. 1028-1034.
- RODRÍGUEZ-NAVARRO, C.; SEBASTIÁN, E., «Role of particulate matter from vehicle exhaust on porous building stones (limestone) sulfation», *The Science of the Total Environment*, 1996, 187, pp. 79-91.
- SIMIONESCU, B., *et al.*, «Siloxane-based polymers as protective coatings against SO₂ dry deposition», *High Performance Polymers*, 2011, pp. 326-334.
- SPEEDING, D.J., «Sulphur dioxide uptake by limestone», *Atmospheric Environment*, 1969, 3, pp. 683.
- VERGÈS-BELMIN, V.; DIGNARD, C., «Laser Yellowing: myth or reality?», *Journal of Cultural Heritage*, 2003, 4, pp. 238-244.
- WINKLER, E.M., «Important agents of weathering for building and monumental stone», *Engineering Geology*, 1966, 1, 5, pp. 381-400.



CURRÍCULUM VITAE

Elena Mercedes Perez-Monserrat.

Licenciada en Ciencias Geológicas por la UCM (1999), Máster de Conservación del Patrimonio Arquitectónico por la UPM (2005) y está realizando su tesis doctoral, en la que analiza el deterioro de caliza en ambientes urbanos. Ha efectuado muchos numerosos trabajos centrados en la caracterización de materiales pétreos de la Comunidad de Madrid y sobre difusión de la cultura científica.

Rafael Fort.

Doctor en Geología Económica por la UCM (1985), Investigador Científico del CSIC y Coordinador del Grupo de Investigación de Petrología Aplicada a la Conservación del Patrimonio del Instituto de Geociencias IGEO (CSIC-UCM). Lleva más de 25 años estudiando el deterioro de los materiales pétreos, atendiendo a las principales causas y mecanismos de alteración y recomendando las técnicas más adecuadas para su conservación.

Mónica Álvarez de Buergo.

Doctora en Ciencias Geológicas por la UCM (1994), Científico titular del CSIC y Coordinadora del Laboratorio de Petrofísica, perteneciente a la Red de Laboratorio de la Comunidad de Madrid. Ha desarrollado múltiples trabajos sobre caracterización de materiales pétreos, especialmente materiales cerámicos, y tratamientos de conservación.

María José Varas Muriel.

Doctora en Ciencias Geológicas por la Universidad de Salamanca (1995) y profesora titular de la UCM. Ha participado en numerosos proyectos y contratos de investigación sobre el estudio de materiales pétreos, fundamentalmente morteros, y sobre la influencia de las condiciones ambientales en el deterioro de los materiales que configuran edificios patrimoniales.



ELENA M. PÉREZ-MONSERRAT, RAFAEL FORT,
MÓNICA ÁLVAREZ DE BUERGO Y MARÍA JOSÉ VARAS MURIEL

Tabla I Variantes de ensayo y probetas sometidas al ataque por SO₂.

PIEDRA SATURADA EN AGUA		SOLUCIÓN FUERTE 200 ml H ₂ SO ₄ +60 ml H ₂ O						SOLUCIÓN DÉBIL 60 ml H ₂ SO ₄ +200 ml H ₂ O					
		Sup. lisa			Sup. rugosa			Sup. lisa			Sup. rugosa		
		ST	H1	H2	ST	H1	H2	ST	H1	H2	ST	H1	H2
	Sin PSC	1	2	3	7	8	9	13	14	15	19	20	21
	Con PSC	4	5	6	10	11	12	16	17	18	22	23	24
PIEDRA SECA		Sup. lisa			Sup. rugosa			Sup. lisa			Sup. rugosa		
		ST	H1	H2	ST	H1	H2	ST	H1	H2	ST	H1	H2
		25	26	27	31	32	33	37	38	39	43	44	45
	Sin PSC	25	26	27	31	32	33	37	38	39	43	44	45
	Con PSC	28	29	30	34	35	36	40	41	42	46	47	48

Variante A: Atmósfera saturada en SO₂ + piedra saturada en agua [1 - 12]

Variante B: Atmósfera poco saturada en SO₂ + piedra saturada en agua [13 - 24]

Variante C: Atmósfera saturada en SO₂ + piedra seca [25 - 36]

Variante D: Atmósfera poco saturada en SO₂ + piedra seca [37 - 48]

PSC: Partículas sólidas de contaminación.

H₂SO₄: ácido sulfúrico (solución que contiene una fracción en masa entre el 5 y 6% de SO₂ en agua).

H₂O: agua (desmineralizada).

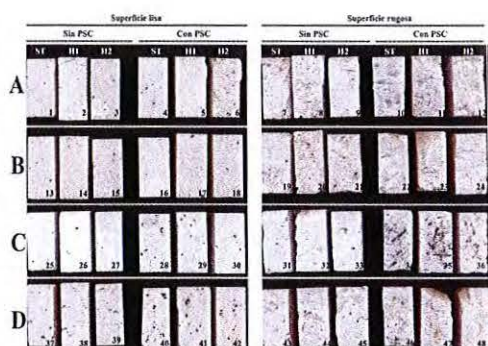


Figura 1. Aspecto de las probetas tras el ensayo (lavadas y secadas).

Figura 2. Análisis de la rugosidad superficial antes y después del envejecimiento atendiendo a mapas tridimensionales de las superficies y a los valores del parámetro Rz en la dirección x e y.

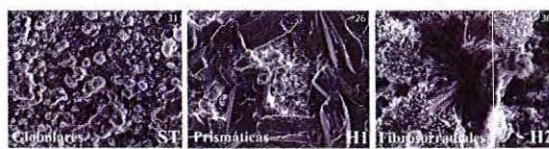
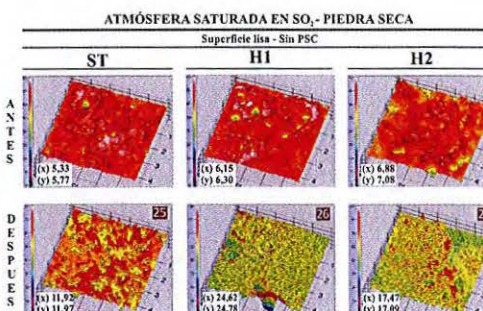


Figura 3. Principales morfologías de cristales de yeso generados durante el ensayo de envejecimiento acelerado.

Figura 4. Estado de los productos aplicados tras el ataque de SO₂.

